

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 22620071152362

UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

黑曲霉死菌粉剂对直接耐晒翠蓝脱色性能
的研究

Decolorization Behavior of C.I. Direct Blue by *Aspergillus*
niger

孟雪娇

指导教师姓名: 熊小京 副教授

专 业 名 称: 环境工程

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩时间: 2010 年 6 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2010 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

摘 要

针对印染废水高色度、难生物降解的特性，采用生物吸附法处理染料废水被认为是经济有效的手段。本论文以黑曲霉为原材料制备生物吸附剂，多种物理化学方法对吸附剂进行改性，以酞菁类染料直接耐晒翠蓝 FBL 为处理对象，研究了生物吸附法处理染料废水的可行性。论文中系统考察了吸附剂投加量、染料初始浓度、pH 值、温度、外加盐度以及吸附时间等因素对脱色性能的影响，并探讨了生物吸附剂处理 FBL 的吸附机理。具体研究结果归纳如下：

(1) 生物吸附剂的最佳改性方法为高温高压灭菌改性处理。FBL 初始浓度为 50 mg/L 时，生物吸附剂最佳吸附条件为：吸附剂投加量为 8 g/L、溶液 pH 为 3、吸附平衡反应时间为 240 min；温度升高、染料初始浓度升高及外加 NaCl 均有利于提高生物吸附剂的吸附效果；

(2) 与活性炭相比，生物吸附剂迅速达到吸附平衡，最大吸附速度约为活性炭的 35 倍，推断生物吸附剂对 FBL 的吸附是物理吸附和化学吸附协同作用。生物吸附剂对 FBL 的吸附动力学符合准二级反应动力学模型；在低温（25 °C）时，吸附等温线符合 Langmuir 模型，而达到较高温（35、45 °C）时，吸附过程则较符合 Freundlich 模型；吸附过程吉布斯自由能变化量 ΔG^0 为负，焓变化量 ΔH^0 为正，推测在研究的温度范围下，吸附过程是正向的、自发的、吸热反应。

关键词：黑曲霉；直接耐晒翠蓝；脱色机理

Abstract

Since the dye wastewater is characterized by high chromaticity and poor biodegradability, biosorption has been considered as an alternative approach to treat dye wastewater. In this study, nonviable *Aspergillus niger* powder was used for the biosorption of C.I. Direct Blue 199 in a batch system. The influences of biosorbent dosage, pH, NaCl concentration, initial dye concentration, reaction time and temperature on the biosorption capacity of *A.niger* powder were investigated. Furthermore, the mechanism of this process was studied. The results were as follows:

(1) High temperature and pressure was considered to be the best way to pretreat *A.niger*. The highest biosorption capacity of dried *A.niger* for FBL was obtained at pH 3.0, biosorbent dosage 8 g/L and contact time above 240 min. An increase in temperature, dye concentration and NaCl concentration can increase the biosorption capacity of *A.niger*.

(2) Compared with activated carbon, *A.niger* can reach equilibrium in a shorter time; the maximum biosorption rate of *A.niger* was 35 times activated carbon, which inferred that the biosorption process was affected by both physical and chemical adsorption. Adsorption kinetics followed the pseudo-second order equation, the isotherm of FBL adsorption was well described by Langmuir and Freundlich isotherm models. The negative ΔG^0 and positive ΔH^0 values obtained using thermodynamic analysis revealed that the biosorption process of FBL by inactive *A.niger* was favorable, spontaneous and endothermic in nature.

Key Words: *Aspergillus niger*; C.I.Direct Blue 199; Decolorization mechanism

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
表索引	X
图索引	XI
LIST OF TABLES	XII
LIST OF FIGURES.....	XIII
第一章 绪论.....	1
1.1 印染废水的污染现状.....	1
1.2 印染废水的来源和特性.....	1
1.2.1 印染废水的来源	1
1.2.2 印染废水的污染特征	2
1.3 印染废水的特点及危害.....	3
1.3.1 水质特点	3
1.3.2 主要有害污染物	4
1.3.3 对自然环境的危害	5
1.4 印染废水的处理方法.....	5
1.4.1 物理处理法	5
1.4.2 化学处理法	7
1.4.3 生物处理法	10
1.4.4 生物强化技术	12
1.4.5 生物吸附技术	12
1.4.6 黑曲霉在生物吸附技术中的应用	12
1.5 研究目的.....	17
1.6 研究内容.....	18

第二章 生物吸附剂的制备和改性研究	20
2.1 实验材料和方法	20
2.1.1 菌种	20
2.1.2 染料	21
2.1.3 实验仪器和设备	22
2.1.4 实验试剂	22
2.1.5 培养基	23
2.1.6 生物吸附剂的制备	23
2.1.7 生物吸附剂的改性处理	25
2.1.8 印染废水	26
2.1.9 分析方法	26
2.2 结果与讨论	27
2.2.1 各改性生物吸附剂的红外光谱图	27
2.2.2 改性处理对脱色率的影响	31
第三章 生物吸附剂对酞菁类染料——直接耐晒翠蓝的脱色研究	33
3.1 实验方法与内容	33
3.1.1 实验材料	33
3.1.2 吸附剂投加量对脱色效果的影响	33
3.1.3 溶液 pH 值对脱色效果的影响	33
3.1.4 反应时间对脱色效果的影响	33
3.1.5 染料初始浓度对脱色效果的影响	34
3.1.6 温度对脱色效果的影响	34
3.1.7 外加盐度对脱色效果的影响	34
3.1.8 影响因素的正交试验	34
3.1.9 微生物形态学观察	35

3.2 结果与讨论	36
3.2.1 吸附剂投加量对脱色效果的影响	36
3.2.2 溶液 pH 值对脱色效果的影响	37
3.2.3 反应时间对脱色效果的影响	38
3.2.4 染料初始浓度对脱色效果的影响	39
3.2.5 温度对脱色效果的影响	40
3.2.6 外加盐度对脱色效果的影响	41
3.2.7 正交试验的结果与分析	42
3.2.8 微生物形态学观察	43
第四章 脱色机理的研究	45
4.1 方法与内容	45
4.1.1 紫外-可见分光光度计 (UV-vis Spectrophotometer) 扫描图谱分析	45
4.1.2 动力学模型	45
4.1.3 吸附等温线模型	46
4.1.4 热力学模型	47
4.2 结果与讨论	48
4.2.1 全波长扫描图谱分析	48
4.2.2 吸附动力学模型	49
4.2.3 等温线模型模拟	51
4.2.4 热力学参数分析	55
第五章 总结与展望	57
5.1 总结	57
5.2 展望	58
参考文献	60
附 录	67

发表论文与发明专利	70
致 谢	71

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract	II
LIST OF TABLES	XII
LIST OF FIGURES	XIII
Chapter 1 Introductions	1
1.1 The pollution situation of dye wastewater	1
1.2 The source and characteristic of dye wastewater	1
1.2.1 The source of dye wastewater	1
1.2.2 The pollute characteristic of dye wastewater	2
1.3 The characteristic and harm of dye wastewater	3
1.3.1 The characteristic of dye wastewater	3
1.3.2 The harmful pollution of dye wastewater	4
1.4 Treatment methods for dying wastewater	5
1.4.1 Physical methods	5
1.4.2 Chemical methods	7
1.4.3 Biological methods	10
1.4.4 Bio-augmentation methods	12
1.4.5 Biosorption methods	10
1.4.6 Application of <i>Aspergillus niger</i> in biosorption technique	10
1.5 Objectives of this research	17
1.6 Contents of this research	18
Chapter 2 The preparation and pretreatment of biosorbent	20
2.1 Materials and methods	20
2.1.1 The microorganism	20
2.1.2 Dye	21
2.1.3 Apparatus and equipments	22

2.1.4 Chemicals	22
2.1.5 Culture mediums	23
2.1.6 Preparation of biosorbent	23
2.1.7 Pretreatment of biosorbent	25
2.1.8 Dye wastewater	26
2.1.9 Analysis methods.....	26
2.2 Results and discussion	27
2.2.1 FI-IR of pretreated biosorbent	27
2.2.2 Effect of pretreatment way on the decolorization	31
Chapter 3 Decolorization behavior of C.I.Direct Blue by <i>A.niger</i>.....	33
3.1 Materials and methods	33
3.1.1 Materials.....	33
3.1.2 Study on the effect of biosorbent concentration on the decolorization	33
3.1.3 Study on the effect of influent pH on the decolorization	33
3.1.4 Study on the effect of contact time on the decolorization	33
3.1.5 Study on the effect of initial dye concentration on the decolorization.....	34
3.1.6 Study on the effect of temperature on the decolorization.....	34
3.1.7 Study on the effect of salinity on the decolorization	34
3.1.8 Orthogonal experiment method.....	34
3.1.9 Morphological observation.....	35
3.2 Results and discussion	36
3.2.1 Effect of biosorbent concentration on the decolorization.....	36
3.2.2 Effect of influent pH on the decolorization.....	37
3.2.3 Effect of contact time on the decolorization.....	38
3.2.4 Effect of initial dye concentration on the decolorization	39
3.2.5 Effect of temperature on the decolorization	40
3.2.6 Effect of salinity on the decolorization	41
3.2.7 The result of orthogonal experiment	42
3.2.8 Morphological observation.....	43
Chapter 4 Study on biosorption mechanism	45

4.1 Methods	45
4.1.1 UV-vis spectra analysis	45
4.1.2 Adsorption kinetics models	45
4.1.3 Adsorption isotherm models.....	46
4.1.4 Thermodynamic parameters	47
4.2 Results and discussion	48
4.2.1 Analysis of UV-vis spectra	48
4.2.2 Analysis of kinetics models	49
4.2.3 Analysis of isotherm models	51
4.2.4 Analysis of thermodynamic parameters	55
Chapter 5 Conclusions and Prospects	57
5.1 Conclusions	57
5.2 Prospects	58
Reference	60
Appendix	67
Published papers & Patent application	70
Acknowledgement	71

表索引

表 2.1 IR 特征吸附峰及相关的功能基团

表 3.1 吸附条件正交试验因素水平表

表 3.2 吸附条件正交试验设计方案表

表 3.3 正交实验结果

表 3.4 正交试验方差分析表

表 3.5 正交试验各水平的吸附率均值 ($r/\%$)

表 4.1 两种动力学模型的模型参数

表 4.2 吸附等温线参数及统计学比较值

表 4.3 各温度下分离因子 R_L 值

表 4.4 吸附热力学参数

图索引

图 1.1 印染工艺废水主要污染源

图 2.1 黑曲霉菌落和分生孢子头

图 2.2 吸附不同染料的黑曲霉菌球

图 2.3 直接耐晒翠蓝的化学结构式

图 2.4 直接耐晒翠蓝 FBL (C.I. Direct Blue 199) 的紫外可见吸收光谱图

图 2.5 活化后的黑曲霉

图 2.6 黑曲霉菌丝球

图 2.7 原生物吸附剂的红外吸收光谱图

图 2.8 甲酸+甲醛处理后生物吸附剂的红外光谱图

图 2.9 甲醇+盐酸处理后生物吸附剂的红外谱图

图 2.10 丙酮处理后生物吸附剂的红外谱图

图 2.11 氢氧化钠处理后生物吸附剂的红外光谱图

图 2.12 盐酸处理后生物吸附剂的红外光谱图

图 2.13 改性处理对脱色效果的影响

图 3.1 吸附剂投加量对脱色效果的影响

图 3.2 溶液 pH 值对脱色效果的影响

图 3.3 反应时间对脱色效果的影响

图 3.4 染料初始浓度对脱色效果的影响

图 3.5 温度对脱色效果的影响

图 3.6 外加盐度对脱色效果的影响

图 3.7 吸附染料前后生物吸附剂 (a, b) 和活性炭 (c, d) 的 SEM 扫描图

图 4.1 FBL 处理前后的 UV-vis 扫描图

图 4.2 各染料浓度下黑曲霉吸附 FBL 的动力学模型模拟图

图 4.3 各温度下实验吸附平衡数据与 Langmuir 模型理论平衡数据比较

图 4.4 各温度下实验吸附平衡数据与 Freundlich 模型理论平衡数据比较

图 4.5 各温度下实验吸附平衡数据与 Temkin 模型理论平衡数据比较

LIST OF TABLES

Table 2.1 IR adsorption bands and corresponding possible functional groups

Table 3.1 List of factors and levels

Table 3.2 List of orthogonal experimental design

Table 3.3 Results of orthogonal experiments

Table 3.4 Analysis of variance

Table 3.5 Mean biosorption rates from orthogonal experiment ($r/\%$)

Table 4.1 Constants in the two kinetic models

Table 4.2 Adsorption isotherm constants and statistical comparison values

Table 4.3 R_L at various temperatures

Table 4.4 Thermodynamic parameters of the adsorption

LIST OF FIGURES

Fig.1.1 Main pollution of dye wastewater

Fig. 2.1 Colony and conidial heads of *Aspergillus niger*

Fig. 2.2 Mycelium pellet of *Aspergillus niger* biosorbed dyes

Fig. 2.3 Chemical structure of FBL

Fig. 2.4 UV-vis spectrum of the C.I.Direct Blue 199

Fig. 2.5 *Aspergillus niger* after activation

Fig. 2.6 Mycelia pellets of *Aspergillus niger*

Fig. 2.7 Fourier transform infrared adsorption spectrum of biosorbent

Fig. 2.8 Fourier transform infrared adsorption spectrum of biosorbent treated by formic acid and formaldehyde

Fig. 2.9 Fourier transform infrared adsorption spectrum of biosorbent treated by methanol and hydrochloric acid

Fig. 2.10 Fourier transform infrared adsorption spectrum of biosorbent treated by Acetone

Fig. 2.11 Fourier transform infrared adsorption spectrum of biosorbent treated by NaOH

Fig. 2.12 Fourier transform infrared adsorption spectrum of biosorbent treated by HCl

Fig. 2.13 Effect of pretreatment on removal efficiency

Fig. 3.1 Effects of adsorbent dosage on decolorization efficiency

Fig. 3.2 Effect of pH on decolorization efficiency

Fig. 3.3 Effect of contact time on decolorization efficiency

Fig. 3.4 Effect of initial dye concentration on decolorization efficiency

Fig. 3.5 Effect of temperature on decolorization efficiency

Fig. 3.6 Effect of salt concentration on decolorization efficiency

Fig. 3.7 SEM images of the biomass (a, b) and activated carbon (c, d) before and after adsorption

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库